

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 30 00 524 A 1

⑮ Int. Cl. 3:
C 07 C 69/96
C 07 C 68/02

DE 30 00 524 A 1

⑯ Aktenzeichen:
⑯ Anmeldetag:
⑯ Offenlegungstag:

P 30 00 524.4
9. 1. 80
16. 7. 81

⑯ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:
Decker, Dipl.-Chem. Dr., Martin, 6700 Ludwigshafen, DE;
Neumayr, Dipl.-Chem. Dr., Franz, 6719 Weisenheim, DE;
Jaeger, Dipl.-Chem. Dr., Peter, 6700 Ludwigshafen, DE

⑯ Verfahren zur Herstellung von aromatischen Chlorformaten

DE 30 00 524 A 1

3000524

O.Z. 0050/034218

BASF Aktiengesellschaft

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Chlorformi-
5 aten durch Umsetzung von Phenolen mit Phosgen in

Gegenwart eines quartären Ammoniumsalzes als Kata-
lysator, dadurch gekennzeichnet, daß man den Kata-
lysator und einen geringen Teil des herzustellen-
den Chlorformiates vorlegt und zu dieser Vorlage
das Phosgen und das Phenol gibt, wobei man die
Umsetzung in Abwesenheit eines Lösungsmittels
durchführt.

10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man 2 bis 10 Gew.-% des herzustellenden
Chlorformiates mit dem Katalysator vorlegt.

15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man nach der Umsetzung das gebildete Chlor-
formiat durch Filtration vom Katalysator abtrennt.

20 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Katalysator Trimethylbenzylammonium-
chlorid oder Dimethylpiperidiniumchlorid verwen-
det.

25

30

35 505/79 Hee/sk 04.01.80

130020/0051

BAD ORIGINA

Verfahren zur Herstellung von aromatischen Chlorformiaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Chlorformiaten durch Umsetzung von Phenolen mit Phosgen in Gegenwart quartärer Ammoniumsalze.

5

Bekanntlich lassen sich Chlorformate von Phenolen durch Umsetzung von Phenolen mit Phosgen in Gegenwart stöchiometrischer Mengen eines tertiären Amins oder eines Alkalihydroxids als Salzsäureakzeptor herstellen. Diese Verfahren haben den Nachteil, daß beträchtliche Mengen Diarylcarbonate als Nebenprodukt entstehen. Die Verwendung eines Amins macht außerdem dessen Rückgewinnung mit Alkalilauge erforderlich.

15

Aromatische Chlorformate lassen sich auch durch Umsetzung des Phenols mit Phosgen in Gegenwart einer katalytischen Menge des tertiären Amins bei erhöhter Temperatur gewinnen. Bei diesem Verfahren wird üblicherweise ein inertes Lösungsmittel in der 3- bis 4-fachen Menge des Phenols eingesetzt. Man hat hierbei nicht nur das Lösungsmittel zurückzugewinnen, es ist auch erforderlich, das Rohprodukt mit verdünnter Salzsäure zu waschen, um aminfreie Produkte zu erhalten. Ferner muß das Produkt destilliert werden, um Diarylcarbonat und nicht umgesetztes Phenol abzutrennen.

30

Aus der US-PS 3 255 230 ist ein Verfahren bekannt, bei dem aromatische Dialkohole, wie Bisphenol A oder Hydrochinon in einem inerten Lösungsmittel und in Gegenwart von quartären Ammoniumsalzen als Katalysator und bei relativ hoher Phosgenkonzentration umgesetzt werden. Ein Alkylrest des quartären Ammoniumsalzes soll mindestens 10 bis 30 C-Atome enthalten. Die Verwendung eines Lösungsmittels sowie die niedrige Raum-Zeit-Ausbeute sind bei diesem Verfahren nachteilig.

35

130029/0051

- In der US-PS 3 211 774 und der DE-AS 21 31 555 werden ähnliche Verfahren beschrieben, bei denen Dimethylformamid oder andere Dialkylformamide als Katalysatoren eingesetzt werden. Diese Katalysatoren haben den Nachteil, daß sie bei den erforderlichen Reaktionstemperaturen zur Zersetzung neigen und ihre Wirksamkeit verlieren. Außerdem ist bei diesen Verfahren die Raum-Zeit-Ausbeute gering, ferner entstehen Diarylcarbonate als Nebenprodukte.
- Es wurde nun gefunden, daß man bei der Herstellung von aromatischen Chlorformiaten durch Umsetzung von Phenolen mit Phosgen in Gegenwart eines quartären Ammoniumsalzes als Katalysator besonders vorteilhafte Ergebnisse erzielt, wenn man den Katalysator und einen geringen Teil des herzustellenden Chlorformiates vorlegt und zu dieser Vorlage das Phosgen und das Phenol gibt, wobei man die Umsetzung in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchführt.
- Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man die Chlorformiate auf besonders einfache Weise in hoher Raum-Zeit-Ausbeute und Reinheit.
- Als Phenole kommen ein- und mehrwertige Alkohole in Betracht, deren Hydroxylgruppen an C-Atomen eines aromatischen Kerns gebunden sind, der noch andere Substituenten, wie Halogenatome, Alkylreste, Alkoxigruppen, Nitrogruppen oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste enthalten kann. Geeignete Phenole sind beispielsweise Phenol, p-Kresol, α -Naphthol, o-sec.-Butylphenol, m-tert.-Butylphenol.

Als quartäre Ammoniumsalze kommen z.B. solche in Betracht, in denen die vier N-ständigen organischen Reste insgesamt 4 bis 15 C-Atome aufweisen, wie Tetramethylammoniumchlorid, Triäthylbenzylammoniumhydroxid, Trimethylbenzyl-

ammoniumchlorid, N,N-Dimethylpiperidiniumchlorid und
Tetraäthylammoniumchlorid.

Die Verwendung der Katalysatoren Trimethylbenzylammoniumchlorid und N,N-Dimethylpiperidiniumchlorid ist von besonderem technischem Interesse. Man wendet die Katalysatoren in Mengen von 0,5 bis 3, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 Mol%, bezogen auf umzusetzendes Phenol an. Die Gesamtmenge des Katalysators wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im Reaktionsgefäß vorgelegt.

Phosgen wird in mindestens stöchiometrischen Mengen eingesetzt. Vorzugsweise wendet man einen Überschuß bis zu 20 Mol%, bezogen auf das Phenol an.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein geringer Teil des herzustellenden Chlorformiates, wie 2 bis 10 Gew.-%, im Reaktionsgefäß zusammen mit dem Katalysator vorgelegt. Im allgemeinen genügen 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des in einem Ansatz schließlich gebildeten Chlorformiates.

Man nimmt die Umsetzung der Phenole mit Phosgen zur Herstellung der Chlorformate bei Temperaturen von 50°C bis 150°C, vorzugsweise von 90 bis 110°C vor. Zweckmäßigerweise erwärmt man die Vorlage aus Katalysator und Chlorformiat auf Temperaturen von 90 bis 110°C. Es kann auch zweckmäßig sein, einen Teil des Phosgens vor der Zugabe des Phenols zur Vorlage zu geben. Ein Überschuß an Phosgen kann sich schon zu Beginn der Umsetzung vorteilhaft auswirken. Im allgemeinen werden Phosgen und Phenol gleichzeitig zum Reaktionsgemisch gegeben. Nach Reaktionsende wird überschüssiges Phosgen, z.B. durch Einleiten von Stickstoff ausgeblasen.

35

130029/0051

MAK/BAD ORIGINAL

schung zugeführt. Insgesamt werden 2 592 Gew.-Teile p-Kresol und 2 710 Gew.-Teile Kohlenoxidchlorid umgesetzt. Nach der Beendigung des Zulaufs hält man die Temperatur der Reaktionsmischung noch 2 Stunden auf 100°C. Anschließend wird durch Einleiten von Stickstoff überschüssiges Kohlenoxidchlorid ausgeblasen. Danach ist der Katalysator praktisch quantitativ ausgefallen und wird durch Filtration vom Produkt getrennt. Er kann beliebig oft für weitere Ansätze verwendet werden. Es werden nach Abzug des vorgelegten Produktes 4 060 Gew.-Teile rohes p-Kresylchlorformiat mit einer Farbzahl von 2 bis 3 (Jodskala) und mit einer Reinheit von 99,7 % erhalten. Die Ausbeute beträgt 98,9 Mol%.

15 Beispiel 2

In einem Rührbehälter werden 37 Gew.-Teile Trimethylbenzyl-ammoniumchlorid, welche aus dem Versuch in Beispiel 3 zurückgewonnen wurden, zusammen mit 16 Gew.-Teilen Phenylchlorformiat vorgelegt. Die Mischung wird auf 95°C erwärmt. Dann werden im Temperaturbereich zwischen 95 und 102°C je Stunde 94 Gew.-Teile Phenol und 120 Gew.-Teile Kohlenoxidchlorid eingetragen. Insgesamt werden 188 Gew.-Teile Phenol und 240 Gew.-Teile Kohlenoxidchlorid umgesetzt. Zur Nachreaktion hält man die Temperatur noch 1 Stunde auf 105°C. Anschließend wird mit Stickstoff überschüssiges Kohlenoxidchlorid ausgeblasen. Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben auf und erhält 329 Gew.-Teile rohes 98,6 %iges Phenylchlorformiat mit einem Gehalt an Diphenylcarbonat von 0,9 Gew.-%. Die Ausbeute beträgt 98,7 Mol%.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

In einem Rührbehälter werden 188 Gew.-Teile Phenol und
37 Gew.-Teile Trimethyl-benzylammoniumchlorid auf 115°C
5 erwärmt. Dann werden innerhalb von 2,5 Stunden 220 Gew.-
Teile Kohlenoxidchlorid eingeleitet. Zur Vervollständigung
der Reaktion hält man noch 1 Stunde auf 105°C. Dann wird mit Stickstoff das überschüssige Kohlenoxidchlorid
ausgeblasen. Der ausgefallene Katalysator wird mit einer
10 Nutsche abgesaugt. Es werden 306 Gew.-Teile klares, helles
Filtrat erhalten, das nach gaschromatographischer Analyse
97,0 % Phenylchlorformiat und 2,8 % Diphenylcarbonat
enthält. Die Ausbeute beträgt 94,9 Mol% Phenylchlorformiat.

15

Beispiel 4

In einem Rührbehälter werden 37,4 Gew.-Teile Trimethylbenzylammoniumchlorid und 104 Gew.-Teile 1-Naphthylchlorformiat auf 105°C erhitzt. In diese Mischung werden ständig 144 Gew.-Teile 1-Naphthol und 120 Gew.-Teile Kohlenoxidchlorid im Temperaturbereich zwischen 95 und 105°C
20 eingetragen. Insgesamt werden 1 080 Gew.-Teile 1-Naphthol und 860 Gew.-Teile Kohlenoxidchlorid innerhalb von
25 7,5 Stunden zur Reaktion gebracht. Danach wird die Reaktionsmischung noch 1,5 Stunden bei 100°C gehalten. Anschließend wird das überschüssige Kohlenoxidchlorid mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Abtrennung des Katalysators durch Filtration werden 1 545 Gew.-Teile rohes
30 1-Naphthylchlorformiat mit 99,4 %iger Reinheit erhalten.
Die Ausbeute beträgt 99,7 Mol%.

Beispiel 5

In einem Rührreaktor mit 4 000 Volumenteilen Fassungsvermögen, der mit einem Rückflußkühler ausgestattet ist,
5 werden 150 Gew.-Teile o-sec-Butylphenylchlorformiat und
33,4 Gew.-Teile Trimethylbenzylammoniumchlorid vorgelegt und auf 95 bis 100°C erhitzt. Der Rückflußkühler ist auf -70°C gekühlt. In die Mischung werden ständig im Temperaturbereich zwischen 95 und 105°C 150 Gew.-Teile
10 o-sec-Butylphenol und 120 Gew.-Teile Phosgen eingeleitet.
Insgesamt werden dem Rührreaktor 2 850 Teile o-sec-Butylphenol und 2 150 Teile Phosgen zugeführt. Danach hält man
die Temperatur des Reaktionsgemisches noch 3 Stunden auf
15 100°C. Schließlich wird das noch vorhandene Phosgen mit Stickstoff ausgeblasen und der Katalysator mit einem Filter abgetrennt. Man erhält 4 010 Gew.-Teile farbloses
o-sec-Butylphenylchlorformiat, dessen Reinheit nach Gas-chromatographie und Chloranalyse über 99,9 % beträgt. Die Ausbeute beträgt 99,32 Mol%.

20

Beispiel 6

In einem Rührreaktor, der mit einem auf -70°C gekühlten Rückflußkühler versehen ist, werden 85 Gew.-Teile p-Kresylchlorformiat und 13,5 Gew.-Teile N,N-Dimethylpiperidiniumchlorid vorgelegt. Man erwärmt die Mischung auf 100 bis 103°C. Bei dieser Temperatur werden dann ständig 108 Gew.-Teile p-Kresol und 110 Gew.-Teile Phosgen in die Mischung eingeleitet. Es werden insgesamt
25 998 Teile p-Kresol und 1 140 Teile Phosgen zur Reaktion gebracht. Danach wird noch 2 Stunden bei 102°C gerührt und dann mit Stickstoff überschüssiges Phosgen ausgeblasen. Nach der Entfernung des Katalysators durch Filtration werden 1 651 Gew.-Teile p-Kresylchlorformiat erhalten, was

35

130029/0051

3000524

BASF Aktiengesellschaft

- 8/- 9.

O.Z.0050/034218

einer Ausbeute von 99,4 Mol% entspricht. Die Reinheit
des Produktes beträgt nach Gaschromatographie 99,96 %.

5

10

15

20

25

30

35

130029/0051
130029/0051

BAD ORIGINAL